

# BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



J1017 U.S. PRO  
10/05/3166



# 2

## Prioritätsbescheinigung über die Einreichung einer Patentanmeldung

Aktenzeichen: 101 02 047.3  
Anmeldetag: 17. Januar 2001  
Anmelder/Inhaber: Bayer Aktiengesellschaft, Leverkusen/DE  
Bezeichnung: Kautschukmischungen für Walzenbeläge  
IPC: C 08 L, C 08 K, C 08 J

Die angehefteten Stücke sind eine richtige und genaue Wiedergabe der ursprünglichen Unterlagen dieser Patentanmeldung.

München, den 22. November 2001  
Deutsches Patent- und Markenamt  
Der Präsident

Im Auftrag

Wallner

### Kautschukmischungen für Walzenbeläge

Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung enthaltend einen carboxylierten Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein Silan, sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge.

Walzen mit einem Kautschukbelag werden in vielen Bereichen eingesetzt, u.a. der Druck- und Textilindustrie, in Maschinen, wie z.B. Fax-Geräten und in der Stahl- und Papierindustrie.

Die ältere Anmeldung DE-A 199 42 743 offenbart eine Kautschukmischung enthaltend einen Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein Silan, sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge. Jedoch wird ein carboxylierter Nitrilkautschuk nicht offenbart.

Besonders in der Stahl- und Papierindustrie sind die Walzenbeläge extremen Beanspruchungen ausgesetzt. Hierbei wird vor allem eine Kombination aus folgenden Eigenschaften von den Belägen gefordert:

- niedriger Druckverformungsrest
- niedriger Abrieb
- geringe Quellung in den verwendeten Medien
- gute Hitze- und chemische Beständigkeit
- exzellente Haftung Belag-Metalluntergrund
- geringer Wärmeaufbau bei Belastung.

Wir haben nun gefunden, dass eine Nitrilkautschuk-enthaltende Kautschukmischung, die weiterhin ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat und ein Silan enthält besonders geeignet ist als Ausgangsstoff für Kautschukbeläge von Walzen.

- 5      Gegenstand der Anmeldung ist somit eine Kautschukmischung, enthaltend
- a)      einen oder mehrere carboxylierte Nitrilkautschuke
  - b)      ein oder mehrere Metallsalze eines Acrylates
  - c)      ein oder mehrere gegebenenfalls auf einen Träger aufgebrachte flüssige  
10     Acrylate,
  - d)      im Bereich von 0,01 bis 10 phr eines oder mehrerer Silane, sowie
  - e)      gegebenenfalls weitere Additive und/oder Füllstoffe.

Unter Nitrilkautschuken werden Dien-(Meth-)Acrylnitril-Copolymerisate verstanden.  
15     Isopren und insbesondere Butadien sind hierbei bevorzugte Diene. Die Copolymerisate besitzen einen Gehalt an copolymerisierten Acrylnitril- und/oder Methacrylnitrileinheiten von 5 bis 60, vorzugsweise 10 bis 50 Gew.-%.

Weiterhin werden ausdrücklich hydrierte Nitrilkautschuke unter dem Begriff subsummiert. Unter "hydriertem Nitrilkautschuk" oder "HNBR" sollen im Sinne dieser Erfindung Nitrilkautschuke, deren C=C-Doppelbindungen selektiv (d.h. ohne Hydrierung der C≡N-Dreifachbindung) teilweise oder vollkommen hydriert sind, verstanden werden. Bevorzugte hydrierte Nitrilkautschuke sind solche mit einem Hydriergrad, bezogen auf die vom Butadien stammenden C=C-Doppelbindungen, 25 von mindestens 75, bevorzugt von mindestens 95, insbesondere von mindestens 98 %. Der Hydriergrad lässt sich NMR- und IR-spektroskopisch bestimmen.

Unter carboxylierten Nitrilkautschuken werden Nitrilkautschuke verstanden, welche Säure- (-COOH) oder Ester- (-COOR)-Seitengruppen tragen. Die Herstellung solcher carboxylierter Nitrilkautschuke ist beispielsweise in EP-A1-0 933 381 oder US-A-  
30

5,157,083 beschrieben. Besonders geeignet ist jedoch der in CA-2,304,501 beschriebene carboxylierte Nitrilkautschuk.

Die Hydrierung von Nitrilkautschuk ist bekannt; US-A 3 700 637, DE-A-2 539 132, 5 DE-A-3 046 008, DE-A-3 046 251, DE-A-3 227 650, DE-A-3 329 974, EP-A-111 412, FR-B-2 540 503. Hydrierter Nitrilkautschuk zeichnet sich durch hohe Reißfestigkeit, geringen Abrieb, niedrig bleibende Verformung nach Druck- und Zugbeanspruchung und gute Ölbeständigkeit, vor allem aber durch bemerkenswerte Stabilität gegen thermische und oxidative Einflüsse aus. Daher werden hydrierte 10 carboxylierte Nitrilkautschuke im Rahmen der Erfindung bevorzugt. Ganz besonders geeignet ist der in CA-2,304,501 beschriebene hydrierte, carboxylierte Nitrilkautschuk.

Weiterhin werden Mischungen in denen der carboxylierte Nitrilkautschuk ausgewählt ist aus der Gruppe carboxylierter NBR, teilhydrierter carboxylierter NBR und 15 vollhydrierter carboxylierter NBR oder Gemische aus zwei oder mehr der Gruppenmitglieder bevorzugt.

Geeignete Nitrilkautschuke besitzen in der Regel Mooney-Viskositäten (DIN 53 523, 20 ML 1+4) von 25 bis 100 ME, insbesondere 40 bis 80 ME.

Die Zugabe von Metallsalzen eines Acrylates zu Mischungen enthaltend Nitrilkautschuke ist bekannt. Geeignete Acrylate können unsubstituiert oder substituiert vorliegen. Beispiele für substituierte Acrylate sind Methacrylate.

25 Geeignete Acrylate sind dem Fachmann aus EP-A1-0 319 320, insbesondere S. 3, Z. 16 bis 35, aus US-A-5 208 294, insbesondere Spalte 2, Zeile 25 bis 40, aus US-A-4 983 678, insbesondere Spalte 2, Z. 45 bis 62, bekannt. Insbesondere werden hier genannt Zinkacrylat, Zinkdiacrylat und Zinkdimethacrylat.

Es kann vorteilhaft sein, das Metallsalz des Acrylates gemeinsam mit einem Scorch-retarder einzusetzen. Hier kommen z.B. gehinderte Phenole, wie Methyl-substituierte Aminoalkylphenole, insbesondere 2,6-Di-tert.-butyl-4-dimethylaminomethylphenol in Betracht.

5

Als flüssiges Acrylat kommt jedes dem Fachmann bekannte bei Raumtemperatur in flüssiger Form vorliegende Acrylat in Frage.

10

Besonders bevorzugt sind Trimethylolpropantrimethacrylat (TRIM), Butandioldimethacrylat (BDMA) und Ethylenglycoldimethacrylat (EDMA).

15

Um eine bessere Einmischbarkeit zu erzielen kann es vorteilhaft sein, das flüssige Acrylat auf einem Träger gebunden einzusetzen. Als Träger kommen beispielsweise Silikate, gefällte Kieselsäuren, Tone, Ruß, Talkum oder Polymere in Frage. Im allgemeinen werden Gemische mit 5 bis 50 Gew.-% Träger eingesetzt.

20

Einsatz von Silanen als Verstärkungsadditive sind Stand der Technik. Für Peroxidvernetzung werden Vinylsilane, wie Vinyltrimethoxysilan oder Vinyl-tris(2-methoxyethoxy)silan eingesetzt. Diese Silane sind kommerziell erhältlich.

25

Die Silane werden in Mengen im Bereich von 0,01 bis 10 phr, bevorzugt im Bereich von 1 bis 3 phr eingesetzt.

Unter phr werden Gewichtsteile pro 100 Gewichtsteile Kautschuk verstanden.

Es ist trivial, dass auch Mischungen verschiedener Silane eingesetzt werden können.

Es kann vorteilhaft sein, die gesamte Menge an Silan oder auch eine Teilmenge in auf einen Träger aufgebrachter Form einzusetzen.

30

Als Träger eignen sich hierbei sämtliche in dieser Erfindung offenbarte Füllstoffe, die gegebenenfalls vorbehandelt werden.

Als weitere Additive kommen beispielsweise die dem Fachmann bekannten Vulkanisationsaktivatoren, insbesondere Metalloxide, wie Zinkoxid oder Magnesiumoxid, Alterungsschutzmittel, wie alkyl-substituierte Diphenylamine, Mercaptobenzimidazole, ungesättigte Ether, wie Vulkazon® AFD (Bayer AG, D) oder cyclische, ungesättigte Acetale, wie Vulkazon® AFS/LG (Bayer AG, D) in Frage. Weiterhin werden als Additive genannt:

10

- Weichmacher, insbesondere Carbonsäureester, wie Sebazinsäure und deren Derivate oder Trimellithsäure und deren Derivate
- Verarbeitungshilfsmittel, insbesondere Stearinsäure und deren Derivate, wie Zinkstearat oder Polymere, wie Poly-ethylenvinylacetat (Levapren® der Bayer AG, D) oder Poly-ethylenvinylacrylat /VAMAC® der DuPont).

Weiterhin kann es vorteilhaft sein, Füllstoffe in die erfindungsgemäße Kautschukmischung einzubringen. Diese können unverstärkend oder verstärkend sein.

20

Als Füllstoffe seien beispielsweise genannt:

25

- Ruße, wie MT-, GPF-, SRF- und vor allem FEF-Ruße,
  - Metalloxide, wie Titandioxid (vor allem als Weißpigment)
  - Silikate, wie Natrium-Aluminium-Silikat
  - Kieselsäuren, insbesondere gefällte Kieselsäuren
- Um den Abrieb zu verbessern, eignen sich bevorzugt sogenannte aktive Füllstoffe gemäß dem Vorschlag ISO 5794, Anhang D-Teil 1, z.B. veröffentlicht z.B. auf S. 535 des "Handbuch für die Gummiindustrie" der Bayer AG, 1992, Leverkusen.
- Tone, Glimmer, Talkum.

30

Weiterhin können Pigmente zugegeben werden.

Die Mengen der einzelnen Komponenten der Mischung richten sich nach dem Einsatzzweck der Mischung und lassen sich durch wenige Vorversuche ermitteln.

In der Regel werden die Stoffe in folgenden Mengen eingesetzt (jeweils in phr = per hundred parts of rubber):

- 10      - Metallsalz eines Acrylats 10 bis 120 phr, bevorzugt 10 bis 85 phr, insbesondere 20 bis 65 phr,
- flüssiges Acrylat 5 bis 80 phr, insbesondere 20 bis 60 phr, jeweils ohne Träger gerechnet,
- 15      - Alterungsschutzmittel 0 bis 4 phr,
- Retarder 0 bis 2 phr,
- 20      - Metalloxide, wie ZnO 0 bis 30 phr,
- Füllstoffe 0 bis 150 phr, bevorzugt aktive Füllstoffe,
- Silane 0 bis 10 phr,
- 25      - Weichmacher 0 bis 20 phr,
- Verarbeitungshilfsmittel 0 bis 2 phr.
- 30      Ein weiterer Gegenstand der Erfindung sind vernetzbare Mischungen enthaltend die erfundungsgemäßen Kautschukmischungen, sowie ein Verfahren zur Herstellung der

erfindungsgemäßen Kautschukmischungen und vernetzbarer Kautschukmischungen, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in einem Mischaggregat mischt.

- 5 Die Mischungsherstellung erfolgt vorteilhaft in einem Laborkneter (beispielsweise GK 1,5 E der Fa. Krupp Elastomertechnik, Hamburg), Kühlwassertemperatur im Bereich von 10 bis 50°C, Schaufeldrehzahl im Bereich von 5 bis 70 UPM, Stempeldruck 6 bar, Kneterfüllgrad im Bereich von 50 bis 95 %, bezogen auf das Kamervolumen des Kneters.

10

Die Mischfolge ist vorteilhaft: Kautschuk vorlegen, nach 0,5 bis 5 min. Laufzeit restliche Bestandteile zugeben, Entleeren des Kneters bei einer Batchtemperatur von <130°C. Das Peroxid wird bevorzugt auf einem Walzwerk (Fa. Krupp, Elastomertechnik, Hamburg), Walzendurchmesser 200 mm, Arbeitsbreite 350 mm) bei 10 bis 50°C Kühlwassertemperatur nachgemischt.

15

Um vernetzbare Mischungen aus den erfindungsgemäßen Mischungen herzustellen werden den erfindungsgemäßen Kautschukmischungen Vernetzer zugegeben. Als Vernetzer eignen sich Peroxidsysteme und Kombinationen von Peroxidsystemen und Zinkperoxid (auf Träger oder polymergebunden, Wirkstoffgehalt 30 bis 50 %).

20

Bevorzugte Peroxidsysteme umfassen

Dialkylperoxide,

Ketalperoxide,

25

Aralkylperoxide,

Peroxidether,

Peroxidester, wie z.B.

Di-tert.-butylperoxid

Bis-(tert.-butylperoxyisopropyl)-benzol,

30

Dicumylperoxid,

2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexan,

2,5-Dimethyl-2,5-di(tert.-butylperoxy)-hexen-(3),  
1,1-Bis-(tert.-butylperoxy)-3,3,5-trimethyl-cyclohexan,  
Benzoylperoxid,  
tert.-Butylcumylperoxid und  
5 tert.-Butylperbenzoat.

Die Peroxidmengen liegen im Bereich von 1 bis 10 phr, vorzugsweise im Bereich von 4 bis 8 phr, bezogen auf Kautschuk. Die Zinkperoxidmengen liegen im Bereich 1 bis 10 phr, vorzugsweise im Bereich 4 bis 8 phr, bezogen auf Kautschuk.

10 Kombinationen von Peroxid und Zinkperoxid ergeben allgemein höhere Vernetzung und Härte. Die Vernetzung kann bei Temperaturen von 100 bis 200°C, vorzugsweise 130 bis 180°C, gegebenenfalls unter einem Druck von 10 bis 200 bar, erfolgen. Im Anschluss an die Vernetzung können die Vulkanisate durch Lagerung bei höherer Temperatur getempert werden.

15 Die Peroxide können vorteilhaft auch in polymergebundener Form eingesetzt werden. Entsprechende Systeme sind kommerziell erhältlich, wie beispielsweise Polydispersion T(VC) D-40 P der Firma Rhein Chemie Rheinau GmbH, D (= polymergebundenes Di-tert.-Butylperoxy-isopropylbenzol).

20 Die Vernetzung kann auch durch energiereiche Strahlung erzielt werden.  
Vernetzung im Sinne der Erfindung bedeutet, dass bei 10-stündiger Extraktion im Soxhlet-Aufsatz mit Toluol als Extraktionsmittel weniger als 10, vorzugsweise 25 weniger als 5 Gew.-%, bezogen auf Kautschuk, extrahierbar ist.

Die optimale Menge an Vernetzer ist durch Vorversuche leicht zu ermitteln. Es ist hierbei bekannt, dass die Menge an notwendigem Peroxid indirekt proportional zum Rest-Doppelbindungsgehalt des Kautschuks ist.

Als Mischorgan kann jedes dem Fachmann bekannte Mischorgan für Kautschuk eingesetzt werden, insbesondere Kneter und Walzen.

Hierbei ist darauf zu achten, dass der Kautschuk während des Mischvorgangs nicht abgebaut wird. Es kann vorteilhaft sein, während des Mischvorgangs zu kühlen. Um Scorch zu vermeiden wird das Peroxid sowie Zinkperoxid häufig als letzte Komponente, gegebenenfalls in einem separaten Mischvorgang, zugegeben.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung der erfindungsgemäßen Kautschukmischungen zur Herstellung von Formkörpern aller Art, insbesondere Belägen für Walzen, ganz besonders Walzen für die Papier-, Textil-, Druck- und Stahlindustrie.

In der Regel bestehen Walzen aus einem Metallkern mit variablem Durchmesser. Der Metallkern besteht in der Regel aus Stahl verschiedener Zusammensetzung auf die die vernetzbare Kautschukmischung nach im Stand der Technik üblichen Verfahren aufgezogen und anschließend vernetzt wird. Hierbei ist eine gute Haftung Belag-Metall und innerhalb des Belages entscheidend. Es kann vorteilhaft sein, die Belag-Metallhaftung durch Haftvermittler wie Dispersionen/Lösungen halogenierter Polymere gegebenenfalls mit Vernetzern/Füllstoffen/Pigmenten zu verbessern. Diese Substanzen sind kommerziell erhältlich.

Die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen sind für die Walzenanwendung besonders gut geeignet, da sie in vernetztem Zustand eine exzellente Härte und exzellente mechanische Eigenschaften im Bereich von über 20 Shore D nach DIN 53 506 selbst bei erhöhten Servicetemperaturen mit einer guten Resistenz gegen Abrieb, Hitze, Wasser und basische Chemikalien verbindet. Dieses ausgeglichene Eigenschaftsspektrum ist gemäß dem Stand der Technik nicht zu erreichen. Selbstverständlich eignen sich die erfindungsgemäßen Kautschukmischungen auch zur Herstellung anderer Formkörper, wie Profile, Riemen, Ringe, Dichtungen, Dämpfungselementen usw.

Aus diesem Grund sind Formkörper, insbesondere Walzen und Riemen, herstellbar unter Verwendung einer der erfindungsgemäßen Kautschukmischung, ein weiterer Gegenstand der Erfindung.

5

Für den Fachmann ist es trivial, die erfindungsgemäßen Mischungen durch Zugabe weiterer Polymere, wie BR, NR, IIR, IR, EPDM, EPM, CR, SBR, AEM, ACM oder Fluorpolymeren, in ihren Eigenschaften exakt maßzuschneidern.

10

Folgende Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne sie einschränken zu wollen.

**Beispiele**

**Meßmethoden**

- |    |                                                         |                               |
|----|---------------------------------------------------------|-------------------------------|
| 5  | Rest-Doppelbindungsgehalt                               | IR-Spektroskopie              |
|    | Mooney Viskosität<br>(ML 1+4 (100°C))                   | ASTM D 1646 (in ME angegeben) |
|    | Flüchtige Bestandteile (Gew.%)                          | ASTM D 1416                   |
|    | Aschegehalt(Gew.%)                                      | ASTM D 1416                   |
| 10 | Acrylnitril (ACN)-Gehalt<br>(Gew.% gebunden im Polymer) | nach folgender Vorschrift:    |

**Kurzbeschreibung des Verfahrens zur ACN-Bestimmung**

- 15 Bei der Analyse wird der Kautschuk im Sauerstoffstrom an einem Katalysator bei 900°C pyrolysiert. An einem Kupferreduktionsreaktor wird der nicht verbrauchte Sauerstoff absorbiert und die gebildeten NO-X Gase zu Stickstoff reduziert. Anschließend wird dem Analysengasstrom an einer Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>/NaOH-Falle das enthaltende CO<sub>2</sub> und in einer MgClO<sub>4</sub>-Falle das enthaltene Wasser entzogen. Die Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Analysengases gegenüber dem Trägergasstrom ist ein Maß für den Stickstoffgehalt der Probe.

**Geräte für obiges Verfahren**

- 25 - Proteinanalysator Fa. Fisons, Typ NA 2000  
- Mikrowaage, Fa. Sartorius, Typ Micro  
- Auswerteeinheit, Fa. Digital, Typ DECpc Lpx 433 dx mit Schnittstellen zum NA 2000 und Waageninterface, sowie der Software EAGER 200

**Chemikalien und Lösungsmittel für obiges Verfahren**

Methionin Fa. Hekatech

**5      Rezepturbestandteile für die Erfindung**

Therban® Versuchsprodukt

KA 8837	Bayer AG	20 % RDB, 34 % ACN 55 ME
Therban® C 3446	Bayer AG	HNBR mit 4 % RDB, 34 % ACN, 58 ME
10      Therban XT Versuchsprodukt	Bayer AG	HNBR mit 3,5 % RDB, 32 % ACN, 74 ME,
KA 8889		Carbonsäure 5 %
Zinkoxyd aktiv	Bayer AG	aktives Zinkoxid
15      Magnesiumoxidpaste	Treffert Rheinau GmbH	Magnesiumoxid-Paste
Rhenofit DDA-70	Rhein Chemie	Diphenylamin-Derivat
	Rheinau GmbH	
Vulkanox® ZMB 2	Bayer AG	Zinkmethyl- merkaptobenzimidazol
20      Tronox® R-UF	Mc Gee	Titandioxid, Rutil-Typ
Vulkasil® S	Bayer AG	gefällte Kieselsäure
Sartomer SR633	Sartomer	Zinkdiacrylat mit Retarderzusatz
25      Sartomer SR634	Sartomer	Zinkdimethacrylat mit Retarderzusatz
Rhenofit® TRIM/S	RheinChemie Rheinau GmbH	Trimethylolpropantri- methacrylat 70 % / ge- bunden an Kieselsäure
		30 %

	Ethanox 703	Albemarle,BE	2,6-ditert.-butyl-4-(dimethylamino)-phenol
	Polydispersion T (VC) D-40 P	Rhein Chemie Rheinau GmbH	Di(tert. Butyl-peroxy-isopropyl)-benzol, polymergebunden
5	Zinkperoxid, 55 %	Riedel de Haan	Zinkperoxid (auf Füllstoff)
	Silquest RC-1 (Silan)	UCC	Vinylsilan
10	Armeen 18D	Flexys	Octadecylamin

**Herstellung der Mischungen**

Die Mischungsherstellung erfolgte in einem Laborkneter GK 1,5 E (Fa. Krupp Elastomertechnik, Hamburg), Kühlwassertemperatur 50°C, Schaufeldrehzahl 50 UPM, Stempeldruck 6 bar, Kneterfüllgrad 70-80 % bezogen auf das Kammervolumen des Kneters.

Mischfolge: Kautschuk vorlegen, nach 1 min. Laufzeit restliche Bestandteile zugeben, Entleeren des Kneters bei einer Batchtemperatur von <130°C. Das Peroxid wurde auf einem Walzwerk (Fa. Krupp Elastomertechnik, Walzendurchmesser 200 mm, Arbeitsbreite 350 mm) bei 40°C Kühlwassertemperatur nachgemischt.

Die Platten für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden in einer Vulkanisierpresse (Fa. Krupp Elastomertechnik) zwischen Teflon-Folien unter den angegebenen Bedingungen vernetzt/vulkanisiert.

**Prüfung der Mischungen**

<u>Wert:</u>		<u>Eigenschaften:</u>	<u>Prüfnorm:</u>
		<u>Dimension</u>	
ML-1+4/100°C	ME	Viskosität nach Mooney	DIN 53523 Teil 3
MS-T5/120°C,	min	Anvulkanisationsverhalten nach DIN 53523 Teil 4 Mooney (Zeit für 5 ME über Minimum )	
<u>MDR-Rheometer</u>		Vulkanisationsverlauf	DIN 53529 Teil 3
Minimum, bzw.	S'dNm	Drehmoment-Minimum-Maximum,	
Maximum, bzw.		bzw. Differenz Max./ Min.	
MAX-Min			
T10,T50,T80,T90	min	Zeit für 10%, 50%, 80%, 90%	
		Umsatz	
F	MPa	Zugfestigkeit	DIN 53504
D	%	Bruchdehnung	DIN 53504
S xxx	MPa	Spannungswert bei xxx% Dehnung	DIN 53504
H	Shore A/D	Härte	DIN 53505
E	%	Rückprall-Elastizität	DIN 53512

**Beispiel 1:**

Die Mischungen 1a bis 1e wurden aus den in Tabelle 1 beschriebenen Einsatzstoffen wie im Abschnitt „Mischungsherstellung“ beschrieben hergestellt und geprüft.

5

Die Prüfergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

**Tabelle 1**

Mischung	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
Therban C 3446 (a)	100	75	50	-	-
Therban XT KA 8889	-	25	50	100	100
Vulkasil S	30	30	30	30	30
Vinylsilan (Silquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Vulkanox ZMB-2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rhenofit TRIM/S	15	15	15	15	15
Sartomer SR 633	15	15	15	15	-
Sartomer SR 634	-	-	-	-	15
Ethanox 703	1	1	1	1	1
Zinkperoxid	6	6	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18D	3	3	3	3	3
Gew.-Teile Gesamt	179,8	179,8	179,8	179,8	179,8
Dichte (g/cm)	1,19	1,20	1,20	1,21	1,20

**Tabelle 2**

Mischeigenschaften	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
MS-T5/120°C	>45	>45	>45	>45	>45
<u>MDR-Rheometer</u> 160°C/Laufzeit 40 min					
Minimum (S'dNm)	1,3	1,3	1,5	1,9	1,8
Maximum	65,7	74,8	73,8	52,9	55,8
Max-Min	64,4	73,5	72,2	51,0	54,1
T 10 (min)	3,1	3,2	3,1	3,6	3,7
T 50	6,6	6,4	6,0	6,4	7,4
T 80	15,2	14,3	13,0	12,7	17,0
T 90	21,7	20,6	19,1	18,5	24,2
<u>MDR-Rheometer</u> 180°C/Laufzeit 10 min					
Minimum (S'dNm)	1,0	1,0	1,2	1,4	1,3
Maximum	61,7	69,9	62,6	41,3	35,3
Max-Min	60,7	68,9	61,4	39,9	33,9
T 10 (min)	0,7	0,7	0,7	0,7	0,8
T 50	1,1	1,0	1,0	1,0	1,6
T 80	2,4	2,2	2,0	1,9	3,5
T 90	3,4	3,2	3,0	2,9	5,0
<u>Vulkanisation 30 min</u> 160°C					
F (Mpa)	23,4	25,5	25,3	36,2	35,6
D (%)	325	285	205	245	270
S 50 (Mpa)	4,5	8,3	10,8	9,1	9,2
S 100 (Mpa)	7,3	12,3	16,5	17,3	16,2
H 23°C (Sh. A)	90	94	93	92	92
H 23°C (Sh. D)	39	48	49	46	49
E 23°C (%)	45	44	40	34	34
Ww. n. DIN 53 515 (N/mm)	25	29	27	21	28

**Beispiel 2**

Die Mischungen 2a bis 2e wurden aus den in Tabelle 3 beschriebenen Einsatzstoffen analog Beispiel 1 hergestellt und geprüft.

5

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 angegeben.

**Tabelle 3**

Mischung	Mischung 2a	Mischung 2b	Mischung 2c	Mischung 2d	Mischung 2e
Therban KA 8837	100	100	-	-	50
Therban XT KA 8889	-	-	100	100	50
Zinkoxid Aktiv	2	2	-	-	-
MgO Paste	2	2	-	-	-
Vulkasil S	50	50	50	50	50
Vinylsilan (Silquest RC-1)	2	2	2	2	2
Tronox R-UF	3	3	3	3	3
Rhenofit DDA-70	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Vulkanox ZMB-2	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Rhenofit TRIM/S	30	30	30	30	30
Sartomer SR 633	30	-	30	-	30
Sartomer SR 634	-	30	-	30	-
Ethanox 703	1	1	1	1	1
Zinkperoxid	-	-	6	6	6
Polydispersion T (VC) D-40 P	6	6	6	6	6
Armeen 18 D	3	3	3	3	3
Gew.-Teile Gesamt	230,8	227,8	229,8	229,8	229,8
Dichte (g/ccm)	1,27	1,27	1,29	1,29	1,29

**Tabelle 4**

Mischeigenschaften	Mischung 1a	Mischung 1b	Mischung 1c	Mischung 1d	Mischung 1e
MS-T5/120°C	>45	>45	>45	>45	>45
<u>MDR-Rheometer</u> 160°C/Laufzeit 40 min					
Minimum (S'dNm)	1,6	1,5	1,4	1,5	1,5
Maximum	233,4	177,0	206,4	177,2	224,5
Max-Min	231,7	175,5	205,0	175,7	223,0
T 10 (min)	3,0	3,6	3,7	4,2	3,5
T 50	4,3	6,0	5,9	6,2	4,4
T 80	7,8	13,8	10,5	11,9	6,3
T 90	10,2	19,7	14,3	16,9	7,9
<u>MDR-Rheometer 180°C/Lauf-</u> <u>zeit 10 min</u>					
Minimum (S'dNm)	1,3	1,3	1,0	1,2	1,2
Maximum	232,9	176,2	170,1	139,6	229,4
Max-Min	231,5	174,9	169,1	138,5	228,2
T 10 (min)	0,6	0,7	0,7	0,9	0,7
T 50	0,7	1,1	0,8	1,3	0,8
T 80	0,9	2,5	1,3	2,6	0,9
T 90	1,0	3,7	2,0	3,6	0,9
Vulkanisation 30 min 160°C					
F (Mpa)	16,2	16,7	24,8	29,7	25,1
D (%)	63	94	48	69	33
S 20 (Mpa)	11,2	9,7	18,5	21,6	24,0
S 50 (Mpa)	14,2	12,7	25,7	27,6	-
S 100 (Mpa)	-	-	-	-	-
H 23°C (Sh. A)	98	99	99	99	99
H 23°C (Sh. D)	64	60	68	68	70
E 23°C (%)	53	45	44	43	52
Ww. n. DIN 53 515 (N/mm)	35	33	28	35	37

Die in den Beispielen aufgeführten Kautschukmischungen zeigen die vorstehend genannten vorteilhaften Eigenschaften.

Durch Abmischen von carboxyliertem hydriertem Nitrilkautschuk mit hydriertem/teilhydriertem Nitrilkautschuk oder alleinige Verwendung dieses carboxylierten, hydrierten Nitrilkautschuks werden die mechanischen Eigenschaften (insbesondere die Zugfestigkeit) und die Härte weiter verbessert und machen diese Kautschukmischungen besonders geeignet für die angegebenen Anwendungen.

**Patentansprüche**

1. Kautschukmischung, enthaltend

- 5            a) einen oder mehrere carboxylierte Nitrilkautschuke  
              b) ein oder mehrere Metallsalze eines Acrylates  
              c) ein oder mehrere gegebenenfalls auf einen Träger aufgebrachte  
              flüssige Acrylate,  
              d) im Bereich von 0,01 bis 8 phr eines oder mehrerer Silane, sowie  
10          e) gegebenenfalls weitere Additive und/oder Füllstoffe

2. Kautschukmischung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der/die  
carboxylierten Nitrilkautschuke ausgewählt sind aus der Gruppe  
carboxylierter NBR, teilhydrierter carboxylierter NBR und vollhydrierter  
15          carboxylierter NBR oder Gemische aus zwei oder mehr der Gruppenmit-  
glieder.

20          3. Kautschukmischung nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass  
das Metallsalz des Acrylates ein Zn-diacrylat oder ein Zn-dimethacrylat oder  
ein Gemisch hieraus ist.

25          4. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 oder 3, da-  
durch gekennzeichnet, dass das flüssige Acrylat Butandioldimethacrylat oder  
Trimethylolpropantrimethacrylat oder ein Gemisch hieraus ist.

30          5. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 4, da-  
durch gekennzeichnet, dass als Silan Vinylsilan eingesetzt wird.

6. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 5, da-  
30          durch gekennzeichnet, dass die Mischung weiterhin einen silikatischen Füll-

stoff, Ruß, Zinkoxid, Magnesiumoxid oder ein Gemisch aus zwei oder mehr dieser Komponenten enthält.

7. Kautschukmischung nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, dass die Mischung Vulkanisationsverzögerer und/oder Vulkanisationsbeschleuniger enthält.
8. Vernetzbare Kautschukmischung enthaltend eine Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 7.
9. Verfahren zur Herstellung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, dass man die Komponenten in einem Mischaggregat mischt.
10. 10. Verfahren zur Vernetzung einer Mischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 9, dadurch gekennzeichnet, dass man als Vernetzer ein Peroxid (gegebenenfalls in Kombination mit Zinkperoxid) einsetzt.
11. Vernetzte Mischung erhältlich in einem Verfahren gemäß Anspruch 10.
12. Verwendung einer Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 11 zur Herstellung von Formkörpern aller Art.
13. Verwendung nach Anspruch 12 zur Herstellung von Walzenbelägen.
14. Formkörper, herstellbar unter Verwendung einer Kautschukmischung gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 8 oder 11.

**Kautschukmischungen für Walzenbeläge**

**Z u s a m m e n f a s s u n g**

Die Erfindung betrifft eine Kautschukmischung enthaltend einen carboxylierten Nitrilkautschuk, ein Metallsalz eines Acrylates, ein flüssiges Acrylat, ein Silan, sowie gegebenenfalls weitere Additive, ein Verfahren zu deren Herstellung und die Verwendung für Formkörper aller Art, insbesondere Walzenbeläge.